

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月22日
Date of Application:

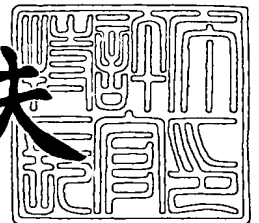
出願番号 特願2003-117179
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-117179]

出願人 NECトーキン株式会社
Applicant(s):

2004年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3005964

【書類名】 特許願

【整理番号】 T-9497

【提出日】 平成15年 4月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00
H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 三谷 勝哉

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 信田 知希

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 紙透 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 吉成 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000134257

【氏名又は名称】 エヌイーシートーキン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071272

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 洋介

【選任した代理人】

【識別番号】 100077838

【弁理士】

【氏名又は名称】 池田 憲保

【選任した代理人】

【識別番号】 100101959

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 格介

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012416

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702490

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学セル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解液を収容する電気二重層コンデンサ又は二次電池からなる電気化学セルにおいて、前記電解液に、添加剤として、両親媒性である直鎖状高分子の主鎖に不對電子を有する化合物を添加したことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電気化学セルにおいて、前記添加剤として、直鎖状高分子の主鎖にポリエチレングリコール、およびポリグリセリン等の酸素原子を有する化合物を用いたことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 3】 請求項 1 記載の電気化学セルにおいて、前記添加剤として、直鎖状高分子の主鎖にポリエチレンジイミン等、窒素原子を有する化合物を用いたこと特徴とする電気化学セル。

【請求項 4】 請求項 1～3 の内のいずれか一つに記載の電気化学セルにおいて、前記直鎖状の高分子は、平均分子量が 200～20,000であることを特徴とする電気化学セル。

【請求項 5】 請求項 1～4 の内のいずれか一つに記載の電気化学セルにおいて、前記電解液の主電解質に対する前記添加剤の添加量が 0.01～30 wt %であることを特徴とする電気化学セル。

【請求項 6】 請求項 1～5 の内のいずれか一つに記載の電気化学セルにおいて、電極層活物質として、導電性高分子を用いたことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 7】 請求項 1～6 の内のいずれか一つに記載の電気化学セルにおいて、電荷キャリアとしてプロトンが関与する電解質を用いたことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 8】 請求項 1～7 の内のいずれか一つに記載の電気化学セルにおいて、前記電気化学セルの電極は、各電極活物質、導電補助剤、および結着剤を備えて構成されていることを特徴とする電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池や電気二重層キャパシタ等の電気化学セルに関し、詳しくは、電気化学セルにおける電解液用の添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プロトン伝導型高分子を電極層活物質として用いた二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学セル（以下、単にセルと呼ぶ）が提案され、実用に供されている。

【0003】

従来のセルは、図1に示すように、正極集電体4a上にプロトン伝導型高分子を活物質として含む正電極層1を、負極集電体4b上に負電極層2をそれぞれ形成し、これらの正極及び負電極層1, 2をセパレータ3を介して貼り合わせた構成である。このセル（基本素子）10では、電荷キャリアとしてプロトンのみが関与するものである。また、電解液としてプロトン源を含む水溶液または非水溶液が充填されており、ガスケット5により封止されている。

【0004】

正電極層1及び負電極層2は、ドーパ又は未ドーパのプロトン伝導型高分子の粉末と導電補助剤に結着剤を添加してスラリーを調整したものをを用いる。

【0005】

これを所望のサイズの金型に入れ、熱プレス機によって固体電極層を形成する方法とまたは、これを集電体4a, 4b上にスクリーン印刷し、乾燥して得る成膜電極層を形成する方法がある。このように形成した正電極層1と負電極層2をセパレータ3を介して対向配置し、セルの基本素子10を構成する。

【0006】

電極層活物質として使用されるプロトン伝導型高分子としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリフラン、ポリフルラン、ポリチエニレン、ポリピリジンジイル、ポリイソチアナフテン、ポリキノキサリン、

ポリピリジン、ポリピリミジン、ポリインドール、インドール三量体、ポリアミノアントラキノン、ポリイミダゾール及びこれらの誘導体などの π 共役系高分子、ポリアントラキノン、ポリベンゾキノンなどのヒドロキシル基（キノン酸素が共役によりヒドロキシル基になったもの）含有高分子、2種以上のモノマーから共重合化されたプロトン伝導型高分子などが挙げられ、これらの高分子にドーピングを施すことによりレドックス対が形成され、導電性が発現するものである。これら高分子は、その酸化還元電位の差を適宜調整することによって正極及び負極活物質として選択使用される。

【0007】

また、電解液としては、酸水溶液からなる水溶液電解液と、有機溶媒をベースとする非水溶液電解液が知られており、プロトン伝導型高分子では、前者の水溶液電解液が特に高容量のセルを提供できるという点でもっぱら使用されている。酸としては有機又は無機酸であり、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、テトラフルオロほう酸、六フッ化リン酸、六フッ化ケイ酸などの無機酸であり、飽和モノカルボン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、p-トルエンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ラウリン酸などの有機酸が挙げられる。

【0008】

ところで、特許文献1には、鉛蓄電池用の添加剤として、重合度30ないし3000のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、またはそれらのエステル等、分子内に水酸基を有する高分子化合物のいずれかを含む高分子化合物とコロイド状硫酸バリウム粒子のいずれかを電解液、または電極層活物質に含むことにより、従来と比べてサイクル寿命が著しく向上した鉛蓄電池を提供することができることが開示されている。

【0009】

特に、特許文献1に開示されたポリエチレングリコール等の分子内に水酸基を有する高分子化合物の添加によるサイクル寿命の向上効果の発現理由は、ポリビニルアルコール等の水酸基をもった有機高分子化合物が希硫酸水溶液中では、水酸基にプロトンが配位し、正に帯電する結果、負極である鉛電極表面に吸着することにより、負極における金属鉛の結晶成長が抑制されることによるものとされ

る。

【0010】

したがって、特許文献1においては、図1に示すような電気化学セルに関するものではなく、電極として金属鉛または二酸化鉛を用いた鉛蓄電池であり、この鉛蓄電池の水溶液系の電解液への添加剤として分子内に水酸基を有する高分子化合物を用いているものである。

【0011】

一方、特許文献2には、電解コンデンサの電解液に高分子化合物を用いておらず、図1の電気化学セルとは、系が異なるものであるが、エチレングリコールを主溶媒とし、ジカルボン酸、あるいはその塩類を含むコンデンサ用電解液において、添加剤として、ポリエチレングリコールを用いることが開示されている。この特許文献2での添加剤の目的としては、電解コンデンサにおける初期容量特性の低下の抑制と、火花発生電圧の向上である。

【0012】

【特許文献1】

特開2000-149981公報

【0013】

【特許文献2】

特開昭62-268121号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来技術による電気化学セルにおいて、電解液に水溶液、電極層活物質に芳香族化合物を含む導電性高分子を用いた電気化学セルは、電極層活物質／電解液界面の界面抵抗が大きいために、急速充放電特性、およびサイクル寿命特性が悪いという問題があった。

【0015】

従って、本発明の技術的課題は、電極層活物質／電解液界面の抵抗を低減することにより、急速充電もしくは放電特性、およびサイクル寿命特性を向上させた電気化学セルを提供することにある。

【 0 0 1 6 】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、上記課題に着目し、電解液用の添加剤として直鎖状高分子の主鎖に不対電子を有する両親媒性高分子化合物として代表されるポリエチレングリコール等を添加することにより、電荷授受の際の電解液／電極層界面を低下させ、容量、急速充放電特性、サイクル寿命特性に優れた電気化学セルを提供するものである。

【 0 0 1 7 】

本発明に関わる電気化学セルは、添加剤として、直鎖状高分子の主鎖に不対電子を有することを特徴とする化合物を添加した電解液を用いることを特徴としている。

【 0 0 1 8 】

また、本発明に関わる電気化学セルは、直鎖状高分子の主鎖にポリエチレングリコール、ポリグリセリン等酸素原子を有する化合物を用いることを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

また、本発明に関わる電気化学セルは、直鎖状にポリエチレンイミン等窒素原子を有する化合物を用いることを特徴としている。

【 0 0 2 0 】

また、本発明に関わる電気化学セルは、上述高分子化合物の分子量が 2 0 0 ～ 2 0, 0 0 0 であることを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

また、本発明に関わる電気化学セルにおいては、上述高分子の主電解質に対する添加量が 0. 0 1 ～ 3 0 質量% (w t %) であることを特徴としている。

【 0 0 2 2 】

また、本発明に関わる電気化学セルにおいては、電極層活物質として導電性高分子を用いたことを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

また、本発明に関わる電気化学セルにおいては、電荷キャリアとしてプロトン

が関与する電解質を用いたことを特徴としている。

【0024】

さらに、本発明によれば、前記いずれか一つの電気化学セルにおいて、前記電気化学セルの電極は、各電極活物質、導電補助剤、および結着剤を備えて構成されていることを特徴とする電気化学セルが得られる。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0026】

本発明の実施の形態に係る電気化学セルは、図1に示す電気化学セルとは、材料が異なる他は、同様の構造を有している。

【0027】

図1を参照すると、本発明の実施の形態による電気化学セル（基本素子）10は、正電極層1と負電極層2とをセパレータ3を介して対向配置した構成である。正電極層1は、正極活物質、導電補助剤、および結着剤を備えて構成されている。また、負電極層2は、負極活物質、導電補助剤、および結着剤を備えて構成されている。また、セパレータ3は、ポリオレフィン系多孔質膜もしくはイオン交換膜等からなる。

【0028】

電解液として、プロトン源を含む水溶液、または非水溶液が充填されている。

【0029】

この正電極層1及び負電極層2の外側にそれぞれ集電体4a、4bと、両端にガスケット5を配置し、外装封止されている。

【0030】

本発明の実施の形態による電気化学セルの電解液に添加する添加剤としては、両親媒性高分子の主鎖に不対電子を有し、ポリエチレングリコールに代表される酸素原子を有する化合物、あるいは高分子化合物の主鎖にポリエチレンイミンに代表される窒素原子を有する化合物からなり、分子量が200～20,000であるものを用いる。この添加剤を主電解質に対して0.01～30wt%（質量

%と同じ)の量添加した。

【0031】

本発明で使用される添加剤として、分子内に酸素原子を含み不対電子を有する化合物である図2で示されるポリエチレングリコール、ポリグリセリン、また分子内に窒素原子を有する化合物であるポリエチレンイミンが挙げられるが、このような化合物であれば、上述の化合物に限定されず、添加剤として用いることができる。

【0032】

本発明の実施の形態による電気化学セルは、電解液に添加剤として、両親媒性物質であり、直鎖状に不対電子を有する化合物を添加することにより、電極層／電解液界面における電極層界面の親和性が向上し、その結果、固体／液体界面の界面抵抗を低減することができ、電荷移動が良好になる。

【0033】

上述の作用により、電極層／電解液界面における電子移動をスムーズに進行させることができる。

【0034】

従って、この添加剤を用いた構成からなる電気化学セルは、容量、急速充放電、サイクル寿命特性の向上を達成することができる。

【0035】

以下、本発明の電気化学セルの具体例についてさらに詳細に説明する。

【0036】

(例1)

正電極層1は、図3に示される正極活物質であるポリインドールに導電補助剤として気相成長カーボンを20wt%と電極層成型剤としてポリフッ化ビニリデン(平均分子量 1100)を8wt%加え、ブレンダーで攪拌・混合し、熱プレス機で所定の大きさに成形した固体電極層である。

【0037】

負電極層2は、図4に示される負極活物質であるポリフェニルキノキサントリンに、導電補助剤として気相成長カーボンを25wt%加え、ブレンダーで攪拌・

混合し、熱プレス機で所定の大きさに成形した固体電極層である。

【0038】

図1に示されるあらかじめ電解液を含浸させた正電極層1と負電極層2の間にセパレータ3を介して対向配置させ、集電体4、およびガスケット5を用いて外装封止することにより、基本素子6を得た。

【0039】

主電解質として、20wt%硫酸水溶液、添加剤として平均分子量200のポリエチレングリコール0.5wt%を電解液に対して添加したものを調製し、この電解液を用いた。その諸特性の測定結果を表1に示す。表1から、本発明例1によるものは、下記に示す比較例1に対して、容量が7%向上、サイクル寿命が23%向上した。

【0040】

(比較例1)

添加剤として、何も添加していない以外は、例1と同様の方法でセルを作製した。その諸特性の測定結果を表1に示す。

【0041】

(例2)

添加剤として、平均分子量4,000のポリエチレングリコール0.5wt%を主電解質に添加した以外は、例1と同様の方法でセルを作製した。その諸特性の測定結果を表1に示す。表1の検討結果より、本発明例2によるものは、比較例1に対して、容量が7%、サイクル寿命が25%向上した。

【0042】

(例3)

添加剤として、平均分子量20,000のポリエチレングリコール0.5wt%を主電解質に添加した以外は、例1と同様の方法でセルを作製した。その諸特性の測定結果を表1に示す。表1の検討結果より、本発明例3によるものは、比較例1に対して、容量が8%、サイクル寿命が20%向上した。

【0043】

(例4)

添加剤として平均分子量 4, 0 0 0 のポリエチレングリコール、0. 1 w t % を主電解質に添加した以外は、例 1 と同様の方法でセルを作製した。その諸特性の測定結果を下記表 1 に示す。表 1 の検討結果より、本発明例 4 によるものは、比較例 1 に対して、容量が 1 3 %、サイクル寿命が 3 5 % 向上した。

【 0 0 4 4 】

(例 5)

添加剤として、平均分子量 4 0, 0 0 0 のポリエチレングリコール 0. 0 0 5 w t % を主電解質に添加した以外は、例 1 と同様の方法でセルを作製した。その諸特性の測定結果を表 1 に示す。表 1 の検討結果より、本発明例 5 は、比較例 1 に対して、容量が 5 %、サイクル寿命が 2 % 向上した。

【 0 0 4 5 】

(例 6)

添加剤として、平均分子量 4, 0 0 0 のポリエチレングリコール 3 5 w t % を添加した以外は、例 1 と同様の方法でセルを作製した。その諸特性の測定結果を表 1 に示す。表 1 の検討結果より、本発明例 6 は比較例 1 に対して、容量が 1 %、サイクル寿命が 5 % 向上した。

【 0 0 4 6 】

(例 7)

添加剤として、平均分子量 2, 0 0 0, 0 0 0 のポリエチレングリコール 0. 1 w t % を添加した以外は、例 1 と同様の方法でセルを作製した。その諸特性の測定結果を表 1 に示す。表 1 の検討結果より、本発明例 7 によるものは、比較例 1 に対して、容量が 1 %、サイクル寿命が 1 % 向上した。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

| 試料 | | 添加した物質 | 各実施例における諸特性* | | | |
|-------------|----|-------------|--------------|---------|-----|--------|
| | | | 分子量 | 添加量／wt% | 容量 | サイクル寿命 |
| 本 発 明 | 例1 | ポリエチレングリコール | 200 | 0.5 | 107 | 123 |
| | 例2 | ポリエチレングリコール | 4,000 | 0.5 | 107 | 125 |
| | 例3 | ポリエチレングリコール | 20,000 | 0.5 | 108 | 120 |
| | 例4 | ポリエチレングリコール | 4,000 | 0.1 | 113 | 135 |
| | 例5 | ポリエチレングリコール | 4,000 | 0.005 | 105 | 102 |
| | 例6 | ポリエチレングリコール | 4,000 | 35 | 101 | 105 |
| | 例7 | ポリエチレングリコール | 2,000,000 | 0.1 | 101 | 101 |
| 比較例1 | | — | — | — | 100 | 100 |

比較例1を100とした場合の相対指数を表している。

【0048】

【発明の効果】

上述したように、本発明においては、両親媒性物質であるポリエチレングリコールを系内に添加することによって、電解液／電極層界面における電子移動反応の向上により、次の三点の効果が顕著に現れる。即ち、電極層界面における電子移動反応速度の向上により、容量の向上、急速充放電特性の向上、及びサイクル特性の向上を同時に実現することが可能である電気化学セルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

電気化学セルの基本素子を示す断面図である。

【図2】

本発明の実施の形態による電気化学セルの電解液に添加される添加剤を例示した図で、(a)はポリエチレングリコール、(b)はポリグリセリン、(c)はポリエチレンイミンをそれぞれ示している。

【図3】

本発明の正極活物質を示す図である。

【図 4】

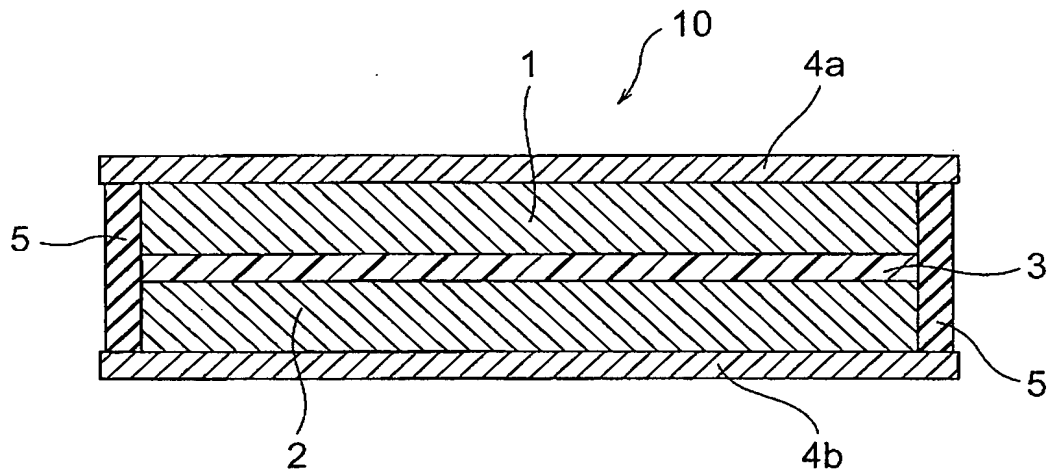
本発明の負極活物質を示す図である。

【符号の説明】

- 1 正電極層
- 2 負電極層
- 3 セパレータ
- 4 a, 4 b 集電体
- 5 ガスケット
- 1 0 電気化学セル（基本素子）

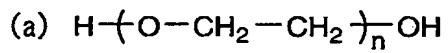
【書類名】 図面

【図 1】

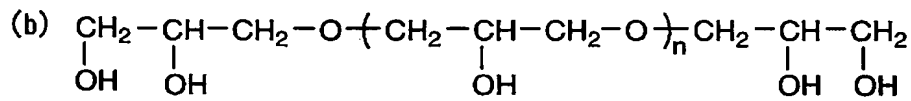


【図 2】

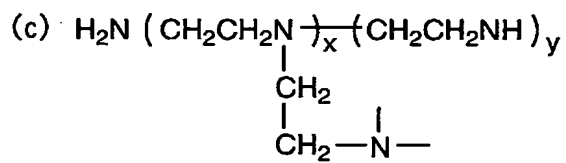
ポリエチレングリコール



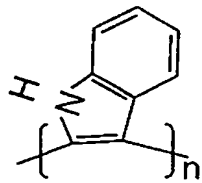
ポリグリセリン



ポリエチレンイミン

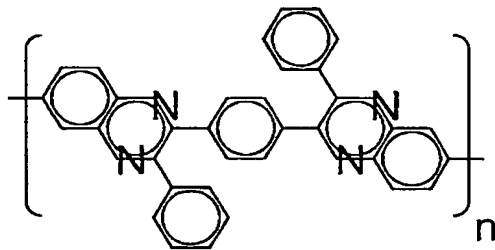


【図 3】



ポリインドール

【図 4】



ポリフェニルキノキサリン

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量、急速充放電特性、およびサイクル特性を格段に向上した電気化学セルを提供する。

【解決手段】 電気化学セル 10 内に封入される電解液の添加剤として、両親媒性物質であり、直鎖状に不対電子を有する化合物であるポリエチレングリコールを添加した。これによって、電極層／電解液界面における固体／液体界面の電荷授受をスムーズに進行させることができる。その理由は、電極層活物質と電解液との固体／液体界面の親和性が向上することによって、界面抵抗が緩和され、これによって、電極層界面の抵抗が小さくなるためである。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 1 7 1 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 3 4 2 5 7]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
氏 名 エヌイーシートーキン株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 9 日
[変更理由] 名称変更
住 所 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
氏 名 N E C トーキン株式会社